

**Fabrication of a thin film for transfer from a source substrate to a target substrate by implantation of two chemical species at different depths to form an embrittled zone, notably to form DRAM**

**Publication number:** FR2847075

**Publication date:** 2004-05-14

**Inventor:** ASPAR BERNARD; LAGAHE CHRYSTELLE; SOUSBIE NICOLAS; MICHAUD JEAN FRANCOIS

**Applicant:** COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE (FR)

**Classification:**






**- international:** *H01L21/265; H01L21/762; H01L21/02; H01L21/70;*  
(IPC1-7): H01L21/762; H01L21/265; H01L21/322

**- european:** H01L21/265A; H01L21/762D8B

**Application number:** FR20020013934 20021107

**Priority number(s):** FR20020013934 20021107

**Also published as:**

 WO2004044976 (A1)  
 EP1559138 (A1)  
 EP1559138 (A0)  
 CN1708844 (A)  
 AU2003292305 (A1)

[Report a data error here](#)

**Abstract of FR2847075**

Fabrication of a thin film, including a buried embrittled zone by implantation of a chemical species into a substrate for detachment of the thin film, comprises: (a) a principal implantation at a principal depth (5) with a principal chemical species (4); (b) a secondary implantation at a secondary depth (3) different from the principal depth of a secondary and at a concentration greater than that of the principal species, of a secondary chemical species (2) with an embrittling efficiency less than that of the principal species; (c) the migration of at least a part of the secondary species to the neighborhood of the principal depth; (d) the release of the fracture in the embrittled zone along the principal depth. An Independent claim is also included for a thin film fabricated by this method and carried on a flexible or rigid support.

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 847 075

②1 N° d'enregistrement national : 02 13934

⑤1 Int Cl<sup>7</sup> : H 01 L 21/265, H 01 L 21/322 // H 01 L 21/762

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 07.11.02.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 14.05.04 Bulletin 04/20.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE Etablissement de caractère scientifique techni-  
que et industriel — FR.

⑦2 Inventeur(s) : ASPAR BERNARD, LAGAHE  
CHRYSTELLE, SOUSBIE NICOLAS et MICHAUD  
JEAN FRANCOIS.

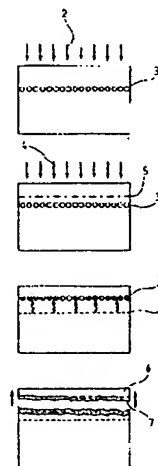
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : SANTARELLI.

⑤4 PROCEDE DE FORMATION D'UNE ZONE FRAGILE DANS UN SUBSTRAT PAR CO-IMPLANTATION.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de fabri-  
cation d'une couche mince, dans lequel on crée une zone  
fragile enterrée par implantation d'une espèce chimique  
dans un substrat (1), de manière à pouvoir ensuite déclen-  
cher une fracture du substrat (1) le long de cette zone fragile  
afin d'en détacher ladite couche mince (6). Selon l'invention,  
ledit procédé de fabrication comprend notamment les éta-  
pes suivantes: a) une implantation « principale » dans le  
substrat (1) à une profondeur « principale » (5) d'une espè-  
ce chimique « principale » (4); b) au moins une implantation  
« secondaire » dans le substrat (1), à une profondeur « se-  
condaire » (3) différente de ladite profondeur principale (5),  
et à une concentration supérieure à la concentration de l'es-  
pèce principale (4), d'au moins une espèce chimique « se-  
condaire » (2) d'efficacité moindre que l'espèce principale  
(4) à fragiliser le substrat (1); c) la migration d'au moins une  
partie de ladite espèce secondaire (2) jusqu'au voisinage de  
la profondeur principale (5); et d) le déclenchement d'une  
fracture le long de la profondeur principale (5).

L'invention concerne également une couche mince ob-  
tenue à l'aide du procédé selon l'invention.



FR 2 847 075 - A1



L'invention concerne la séparation d'une couche mince à la surface d'un substrat « source », dans le but, habituellement, de reporter cette couche mince sur un substrat « cible ».

Par couche mince, on entend, de façon classique, une couche dont  
5 l'épaisseur est habituellement comprise entre quelques dizaines d'angström et plusieurs micromètres.

Il existe de nombreux exemples d'applications où les techniques de report de couche peuvent représenter une solution au problème de l'intégration de couches sur un support à priori inadapté à leur réalisation. Le transfert d'une  
10 couche mince sur un autre support fournit en effet aux ingénieurs un degré de liberté précieux pour pouvoir concevoir des structures impossibles par ailleurs.

Ces prélèvements de films minces permettent par exemple de réaliser des structures dites « enterrées » telles que des condensateurs enterrés pour les « DRAM » (initiales des mots anglais « *Dynamic Random*  
15 *Access Memory* », c'est-à-dire « Mémoire Vive Dynamique »), où les condensateurs sont construits puis reportés sur un autre substrat de silicium ; on reprend ensuite la fabrication du reste des circuits sur ce nouveau substrat.

On rencontre un autre exemple encore dans le domaine des applications liées aux télécommunications et hyperfréquence. Dans ce cas, on  
20 préfère que les microcomposants soient intégrés au stade final sur un support présentant une résistivité élevée, typiquement de plusieurs kohm·cm au moins. Mais on ne trouve pas aisément un substrat fortement résistif aux mêmes coût et qualité que les substrats standard habituellement utilisés. Une solution consiste à réaliser les microcomposants sur des substrats standards, puis à  
25 reporter, lors des étapes finales, une couche fine contenant les microcomposants sur un substrat isolant tel que le verre, le quartz ou le saphir.

D'un point de vue technique, ces opérations de transfert ont pour intérêt majeur de décorrélérer les propriétés de la couche dans laquelle sont formés les microcomposants de celles de la couche servant de support final, et  
30 sont par conséquent intéressantes dans bien d'autres cas encore.

On peut encore citer les cas où le substrat d'intérêt pour la réalisation des microcomposants coûte excessivement cher. Dans ce cas, par

exemple celui du carbure de silicium qui offre de meilleures performances (températures d'utilisation plus élevées, puissances et fréquences maximum d'utilisation significativement améliorées, et ainsi de suite) mais dont le coût est très élevé comparativement au silicium, on aurait intérêt à transférer une  
5 couche fine du substrat cher (ici, le carbure de silicium) sur le substrat bon marché (ici, le silicium), et à récupérer le résidu du substrat cher pour réutilisation, après éventuellement une opération de recyclage. L'opération de transfert peut avoir lieu avant, au cours, ou après la réalisation des microcomposants.

10 Ces techniques peuvent également trouver leur intérêt dans tous les domaines où obtenir un substrat mince est important pour l'application finale. En particulier, on peut citer les applications de puissance, pour des raisons liées à l'évacuation de chaleur (qui sera d'autant meilleure que le substrat est fin) ou au fait que le courant électrique doit parfois traverser l'épaisseur des  
15 substrats, avec des pertes qui sont en première approximation proportionnelles à l'épaisseur traversée par ce courant. On peut aussi citer les applications de cartes à puce, dans lesquelles une finesse des substrats est recherchée pour des raisons de souplesse. De même, on peut citer les applications destinées à la réalisation de circuits tridimensionnels ainsi que d'empilements de structures.

20 Pour nombre d'applications, les étapes préliminaires sont réalisées sur des substrats épais ou d'épaisseur standard, avec pour avantages, d'une part, de bien supporter mécaniquement les différentes étapes technologiques, et d'autre part de répondre aux normes concernant leur passage sur certains équipements de production. Il est donc nécessaire de réaliser un  
25 amincissement pour conduire à l'application finale.

Pour réaliser le transfert d'une couche mince issue d'un substrat source vers un substrat cible, certains procédés connus sont fondés sur la création dans un matériau d'une couche fragile enterrée, par implantation d'une ou plusieurs espèces gazeuses.

30 La demande de brevet FR-2 681 472 divulgue un tel procédé. Les espèces implantées créent une zone enterrée fragilisée par la présence de défauts tels que des micro-cavités, en particulier des micro-bulles (de forme

essentiellement sphérique, en anglais « *bubbles* ») ou des « platelets » (en forme de lentille, en anglais « *platelets* »). Cette zone enterrée délimite avec la surface du substrat source une couche mince qui sera par la suite reportée sur le substrat cible.

5            Pour des variantes concernant la création d'une couche fragile enterrée par implantation d'une ou plusieurs espèces gazeuses, on pourra également se référer aux documents US-5,374,564 (ou EP-A-533551), US-6,020,252 (ou EP-A-807970), FR-2 767 416 (ou EP-A-1010198), FR-2 748 850 (ou EP-A-902843), FR-2 748 851, et FR-2 773 261 (ou EP-A-963598).

10           La taille caractéristique des défauts créés par une implantation ionique va du nanomètre à quelques dizaines de nanomètres. Le substrat ainsi fragilisé peut le cas échéant subir des traitements thermiques : on veillera alors à ce qu'un recuit thermique n'induisse pas de déformation ou d'exfoliation de surface. Le substrat fragilisé peut aussi subir des étapes de dépôt, d'oxydation  
15 thermique, d'épitaxie en phase gazeuse ou liquide, ou des traitements d'élaboration de microcomposants électroniques et/ou optiques et/ou de capteurs.

Si les doses d'implantation ont été bien choisies, un apport subséquent d'énergie, par exemple un traitement thermique, au niveau de la  
20 zone enterrée fragilisée va favoriser la croissance des micro-cavités, de façon à former des micro-fissures. La couche enterrée d'inclusions est utilisée comme couche de piégeage dans le substrat. Celle-ci permet de localiser, préférentiellement au niveau de cette couche de piégeage, et en quantité suffisante, des espèces gazeuses qui pourront contribuer à la séparation finale  
25 de la couche mince superficielle délimitée par la zone d'inclusions et la surface du substrat source.

Cette étape de séparation peut être effectuée à l'aide de traitements thermiques et/ou mécaniques adéquats.

L'avantage de tels procédés à couche fragile enterrée est de pouvoir  
30 réaliser des couches à base de matériaux cristallins (Si, SiC, InP, AsGa, LiNbO<sub>3</sub>, LiTaO<sub>3</sub>, et ainsi de suite) dans une gamme d'épaisseurs pouvant aller

de quelques dizaines d'angström à plusieurs micromètres, avec une très bonne homogénéité. Des épaisseurs plus élevées sont également accessibles.

Ces méthodes permettent en particulier la réutilisation du substrat après séparation, ces substrats ne se consommant que très peu à chaque  
5 cycle. En effet, les épaisseurs de substrat sont quant à elles habituellement de plusieurs centaines de microns. On travaille ainsi avec des substrats que l'on peut qualifier de substrats « recyclables ».

Les espèces gazeuses implantées dans le substrat source peuvent être par exemple des ions d'hydrogène et/ou de gaz rares.

10 L'article intitulé « *Efficient production of silicon-on-insulator films by co-implantation of  $\text{He}^+$  with  $\text{H}^+$*  » par Agarwal et al. (Appl. Phys. Lett., vol. 72, n° 9, mars 1998) décrit un procédé comprenant la co-implantation de deux espèces chimiques, à savoir l'hydrogène et l'hélium, dans un substrat de silicium. Les auteurs spécifient que les profils d'implantation des deux espèces  
15 implantées doivent être localisés à la même profondeur. Il est ainsi possible de diminuer la dose totale implantée permettant l'obtention ultérieure de la fracture, par rapport à l'utilisation de l'une ou l'autre espèce chimique seule : selon les auteurs, cette technique permet une diminution de la dose totale implantée de l'ordre de 50%. Les auteurs divulguent également que l'ordre  
20 d'implantation des deux espèces implantées est important : l'hydrogène doit être implanté en premier, et l'hélium en second ; si l'hélium était implanté en premier, la diminution de la dose totale implantée serait selon eux moins importante.

Lorsque l'on fait pénétrer des atomes dans le substrat source, par  
25 exemple par implantation ionique, ces atomes se distribuent selon un profil quasi-gaussien comportant un pic, avec un maximum de concentration à une certaine profondeur qui croît avec l'énergie d'implantation des atomes. A partir d'une concentration que l'on appellera « critique », les atomes implantés engendrent dans le matériau, comme expliqué ci-dessus, des défauts sous la  
30 forme, par exemple, de micro-bulles et/ou de platelets et/ou de micro-cavités et/ou de boucles de dislocation et/ou d'autres défauts cristallins, qui amoindrissent la qualité cristalline du matériau. Cette concentration critique

dépend, de façon importante, de l'espèce implantée, ainsi que de la nature du substrat source implanté.

La fracture subséquente du substrat se produira aux profondeurs pour lesquelles la densité de défauts cristallins est suffisamment importante, ce  
5 qui requiert que la concentration implantée dépasse suffisamment la concentration critique. La profondeur du pic d'implantation étant fonction de l'énergie d'implantation ionique, cette énergie détermine en définitive l'épaisseur de la couche mince à reporter.

Après fracture, la couche mince reportée comporte une couche  
10 perturbée en surface : par couche perturbée, on comprendra, dans le cadre de la présente invention, une couche comportant des vestiges, sous forme de rugosités et de défauts cristallins, des effets destructeurs de l'implantation ionique. L'épaisseur de cette couche perturbée augmente avec l'énergie d'implantation et avec la concentration en ions implantés.

15 Pour restituer une excellente qualité à la couche mince reportée, il faut supprimer cette couche perturbée. Les techniques permettant cette suppression sont nombreuses : on peut à titre d'exemple citer le polissage mécano-chimique, l'oxydation sacrificielle, ou l'attaque chimique (humide ou sèche). Notons que plus l'épaisseur retirée est importante, et plus  
20 l'homogénéité en épaisseur de la couche mince reportée risque d'être dégradée. La réduction de l'épaisseur de la couche perturbée permet de limiter les traitements cités ci-dessus et présente donc, notamment, l'avantage de favoriser l'homogénéité en épaisseur de la couche mince reportée. Pour certaines applications, la réduction des coûts de traitement des substrats après  
25 report est également un atout majeur.

La demande de brevet WO 99/39378 divulgue un procédé permettant de diminuer l'épaisseur de la couche perturbée présente à la surface de la couche mince reportée, après l'étape de fracture. Ce document propose de réaliser des implantations multiples dans le substrat source. Les  
30 étapes consistent à :

- planter des atomes dans le substrat source à une première profondeur pour obtenir une première concentration d'atomes à cette première profondeur,
  - planter des atomes dans ce même substrat à une deuxième
- 5 profondeur, différente de la première, pour obtenir à cette deuxième profondeur, une deuxième concentration d'atomes, inférieure à la première,
- effectuer sur ce substrat un traitement apte à faire migrer vers la
- première profondeur au moins une partie des atomes implantés à la deuxième
- 10 première profondeur.

Le principe général de cette invention décrit une séquence de deux ou plusieurs implantations, à deux ou plusieurs profondeurs différentes. On utilisera par la suite l'expression « pic principal » pour désigner le pic d'espèces implantées au niveau duquel on souhaite opérer la fracture ultérieurement, et

15 l'expression « pic secondaire » pour les autres espèces implantées.

Un inconvénient de ce procédé est que les concentrations d'ions implantés au niveau du ou des pic(s) secondaire(s) (qui forment les réservoirs d'atomes pour le premier pic) sont maintenues inférieures à la concentration au niveau du pic principal. Ainsi, si l'on veut réduire substantiellement la

20 concentration d'ions implantés à ladite première profondeur (pour diminuer l'épaisseur de la zone perturbée après fracture), il devient nécessaire de réaliser un grand nombre d'implantations successives, de façon à introduire dans le substrat source la quantité nécessaire d'atomes permettant l'obtention ultérieure de la fracture au niveau du premier pic. Réaliser un grand nombre

25 d'implantations revient à augmenter le coût du procédé et rend particulièrement complexe l'enchaînement des étapes.

Afin de remédier à cet inconvénient, l'invention propose, selon un premier aspect, un procédé de fabrication d'une couche mince, dans lequel on crée une zone fragile enterrée par implantation d'une espèce chimique dans un

30 substrat, de manière à pouvoir ensuite déclencher une fracture dudit substrat le long de cette zone fragile afin d'en détacher ladite couche mince, ledit procédé étant remarquable en ce qu'il comprend les étapes suivantes :



a) une implantation « principale » dans le substrat à une profondeur « principale » d'une espèce chimique « principale », et

b) au moins une implantation « secondaire » dans le substrat, à une profondeur « secondaire » différente de ladite profondeur principale, et à une  
5 concentration supérieure à la concentration de l'espèce principale, d'au moins une espèce chimique « secondaire » d'efficacité moindre que l'espèce principale à fragiliser le substrat,

où lesdites étapes a) et b) peuvent être mises en œuvre dans un ordre quelconque, et en ce qu'il comprend en outre les étapes suivantes :

10 c) la migration d'au moins une partie de ladite espèce secondaire jusqu'au voisinage de la profondeur principale, et

d) le déclenchement de ladite fracture, le long de la profondeur principale.

Ainsi, selon l'invention, on implante au moins deux espèces  
15 différentes, caractérisées par leur efficacité différente à former une zone fragilisée dans le substrat source. Par fragilisation, on entend la formation de défauts spécifiques de type micro-bulles et/ou micro-cavités et/ou platelets et/ou autres défauts cristallins dont la forme, la taille et la densité seront propices à la propagation future d'une fracture dans cette zone. L'efficacité  
20 d'une espèce chimique donnée à former une zone fragilisée dépend de façon importante du matériau constituant le substrat. Par exemple, l'espèce chimique principale implantée pourra être constituée d'ions d'hydrogène, la ou les espèces chimiques secondaires pourront être constituées d'ions d'au moins un gaz rare, et le substrat pourra être en silicium, sans que cette combinaison  
25 d'éléments soit limitative.

L'un des profils implantés localise la fracture qui sera provoquée ultérieurement et qui permettra le report d'une couche mince superficielle ; l'autre correspond à un réservoir d'espèces qui, après migration, faciliteront la propagation de la fracture. Deux implantations sont habituellement suffisantes.

30 On notera que la concentration secondaire en espèce de moindre efficacité peut être égale à une fraction importante de la concentration qui serait suffisante pour que l'on puisse ultérieurement provoquer la fracture du

substrat au niveau de cette implantation secondaire (il faudra naturellement conserver, en choisissant cette concentration secondaire, une certaine marge de sécurité pour éviter que le substrat ne se fracture à ce niveau). Or comme l'espèce secondaire possède, selon l'invention, une efficacité moindre que  
5 l'espèce principale, cela signifie en pratique que la concentration secondaire peut être nettement supérieure à la concentration principale.

Grâce à la présente invention, on obtient donc, au moyen d'un nombre faible d'implantations, une zone fragilisée apte à servir ultérieurement de ligne de fracture, dans laquelle, en outre, la couche perturbée est  
10 relativement mince.

Sans prétendre vouloir fournir une explication physique définitive, on pourra attribuer ces avantages de l'invention au mécanisme suivant. En examinant ce mécanisme, on gardera à l'esprit qu'après implantation, les ions implantés peuvent le cas échéant former des atomes neutres, ou se lier au  
15 substrat.

Il est probable que « l'efficacité » d'une espèce, c'est-à-dire sa capacité à fragiliser le substrat, va de pair avec le piégeage, mentionné ci-dessus, de l'espèce implantée dans les défauts engendrés par l'implantation. Par exemple, dans le cas de l'implantation d'ions  $H^+$  dans le silicium, il est  
20 connu que ces deux effets résultent probablement de la capacité de cette espèce à former des liaisons chimiques avec le substrat. Ainsi, lors de l'étape c), la tendance à s'éloigner par diffusion de son pic d'implantation est plus forte pour l'espèce secondaire que pour l'espèce principale, précisément en raison de la moindre efficacité de l'espèce secondaire par comparaison avec l'espèce  
25 principale. L'espèce secondaire vient alors se loger, sous forme de gaz libre concentré, dans les micro-cavités préalablement créées par l'implantation principale, et favorise la croissance de ces micro-cavités, sans pour autant élargir la zone perturbée au niveau du pic principal.

Selon des caractéristiques particulières, ladite profondeur  
30 secondaire est supérieure à ladite profondeur principale. Dans ce cas, les éventuels défauts cristallins engendrés par l'implantation secondaire seront situés en-dehors de la couche mince obtenue par le procédé selon l'invention.

Cette disposition contribue donc à l'obtention d'une couche mince de haute qualité.

Selon d'autres caractéristiques particulières, la profondeur secondaire est, au contraire, inférieure à la profondeur principale. En effet, une  
5 telle disposition peut être avantageuse pour certaines applications, par exemple lorsqu'on souhaite former au moyen de l'implantation secondaire une couche de défauts cristallins spécifiques localisés au sein de la couche mince ; cette couche de défauts pourra par exemple présenter des propriétés d'isolation électrique et/ou de piégeage.

10 Selon des caractéristiques particulières, ladite étape c) de migration est favorisée par un traitement thermique approprié. Cette caractéristique permet d'augmenter considérablement l'efficacité du procédé selon l'invention, et aussi de réduire sa durée de mise en œuvre. En effet, un tel traitement thermique joue un double rôle : d'une part, il favorise le développement des  
15 défauts cristallins présents au niveau du pic principal, et d'autre part il favorise simultanément la migration des espèces secondaires (ions ou atomes).

Selon d'autres caractéristiques particulières, ladite étape d) est réalisée à l'aide d'un traitement thermique approprié. Sous l'effet de ce traitement thermique, le gaz d'espèces secondaires crée, au niveau du pic  
20 d'implantation principal, un effet de pression important qui contribue à la fracture du substrat source.

Les caractéristiques des traitements thermiques appliqués seront choisies judicieusement en fonction de l'application concernée. Par exemple, pour certaines applications, il peut être utile -- et il est possible grâce à  
25 l'invention -- d'opérer avec un budget thermique inférieur à celui qui serait nécessaire pour déclencher ladite fracture en l'absence des étapes b) et c), c'est-à-dire selon l'art antérieur (par « budget thermique », on entend l'application d'une température donnée pendant un temps donné). Selon un autre point de vue, compte tenu d'un budget thermique prédéterminé (requis  
30 par une application particulière de l'invention), on veillera à respecter ce budget thermique, au besoin en réalisant une implantation d'espèces secondaires

supérieure à celle qui serait nécessaire pour pouvoir déclencher ladite fracture avec un budget thermique supérieur audit budget thermique prédéterminé.

Selon un second aspect, l'invention concerne une couche mince obtenue à l'aide de l'un des procédés décrits succinctement ci-dessus, avant  
5 ou après son report sur un support final.

D'autres aspects et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée, que l'on trouvera ci-dessous, de modes particuliers de réalisation donnés à titre d'exemples non limitatifs. Cette description se réfère aux dessins annexés, dans lesquels :

10 - la figure 1 est un graphique montrant les profils de concentration d'ions ou d'atomes hydrogène implantés dans un substrat en fonction de la profondeur dans le substrat, pour trois doses d'implantation données en exemple,

- la figure 2 est un graphique montrant l'épaisseur de la zone perturbée  
15 en fonction de la dose d'implantation dans le cas d'une implantation d'ions  $H^+$  dans le silicium,

- les figures 3a à 3d représentent les étapes successives principales du procédé selon l'invention, et

- la figure 4 est un graphique montrant les profils de concentration, en  
20 fonction de la profondeur dans le substrat, de l'espèce principale et de l'espèce secondaire implantées au cours des étapes illustrées sur les figures 3a et 3b.

La **figure 1** montre, à titre d'exemple, trois profils d'implantation d'ions  $H^+$  dans un substrat en silicium. Ces profils montrent, pour des doses d'implantation ionique égales à  $1,5 \cdot 10^{16} H^+/cm^2$ ,  $6,0 \cdot 10^{16} H^+/cm^2$ , et  $1,0 \cdot 10^{17}$   
25  $H^+/cm^2$ , à une énergie de 75 keV environ, la concentration obtenue (en nombre d'ions ou d'atomes d'hydrogène par  $cm^3$ ) dans ce substrat, en fonction de la profondeur au-dessous de la surface implantée du substrat. La figure indique, purement à titre indicatif, le niveau minimum de concentration (concentration critique) qui conduit à l'apparition de défauts cristallins causés par l'implantation  
30 ionique.

Ici, les trois courbes de concentration s'élèvent au-dessus de cette concentration critique, de sorte que, pour chaque courbe de concentration, on

en déduit l'existence d'une zone perturbée dans le substrat (zone comportant des défauts cristallins ayant pour origine l'implantation ionique) située essentiellement entre les deux niveaux de profondeur où ladite courbe croise la ligne de concentration critique.

5                    On peut associer ainsi à chaque implantation de dose suffisamment élevée, une épaisseur correspondante de zone perturbée, qui n'est montrée sur la figure 1 qu'à titre indicatif. La **figure 2** présente des données expérimentales concernant cette épaisseur, pour une gamme de doses implantées allant de  $0,5 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  à  $1,2 \cdot 10^{17} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ , à une énergie de 75  
10 keV environ. On constate que la largeur de la zone perturbée croît avec la dose implantée, ici entre 50 et 250 nanomètres (nm) environ. Après fracture, l'épaisseur de la couche perturbée mise en évidence à la surface de la couche mince reportée sera approximativement comprise entre 1/3 et 2/3 de l'épaisseur de la zone perturbée avant fracture.

15                    Les figures 3a à 3d illustrent les étapes principales successives d'un procédé selon un mode de réalisation de l'invention.

                    La **figure 3a** montre l'implantation d'un substrat source 1 par une espèce chimique « secondaire » 2, qui crée une concentration de cette espèce secondaire 2 au sein du substrat 1 autour d'un pic de profondeur  
20 « secondaire » 3.

                    La **figure 3b** montre l'implantation par une espèce chimique « principale » 4 au droit de la même partie du substrat 1, qui crée une concentration de cette espèce principale 4 au sein du substrat 1 autour d'un pic de profondeur « principale » 5.

25                    Au niveau de ce pic principal 5, le procédé selon l'invention enseigne d'implanter une espèce 4 montrant une efficacité importante pour fragiliser le substrat source. On implante au niveau du pic secondaire 3 des espèces 2 moins efficaces pour former des défauts de fragilisation.

                    Le mode de réalisation illustré ici concerne une application dans  
30 laquelle il importe d'optimiser la qualité de la couche mince obtenue en fin de processus. C'est pourquoi l'implantation de l'espèce secondaire 2, qui sert à constituer un réservoir d'atomes, est ici réalisée à une profondeur 3 supérieure

à la profondeur d'implantation 5 de l'espèce principale 4 où la fracture du substrat 1 aura lieu ultérieurement.

La **figure 3c** illustre l'étape suivante de ce mode de réalisation de l'invention. Au cours de cette étape, on applique de préférence un traitement thermique (four, et/ou chauffage local, et/ou faisceau laser, ou autre), comme expliqué en introduction. Une fraction importante de ces espèces vient alors alimenter les défauts cristallins présents au niveau du pic principal (5) et favoriser la croissance de ces défauts.

Enfin, la **figure 3d** illustre l'opération classique de fracture du substrat 1 au niveau de la profondeur principale 5, de manière à détacher du substrat source 1 une couche mince 6, que l'on pourra le cas échéant reporter sur un substrat cible (non représenté). Ce détachement fait apparaître une fine couche perturbée 7 à la surface de la couche mince 6 (ainsi qu'une autre couche perturbée à la surface du substrat source 1).

Pour le déclenchement de la fracture, on pourra optionnellement, de façon connue, appliquer un traitement thermique (four, et/ou chauffage local, et/ou faisceau laser, ou autre), et/ou l'application de contraintes mécaniques telles que la projection d'un jet de fluide (gaz, liquide) et/ou l'insertion d'une lame au niveau de la zone fragilisée, et/ou des contraintes en traction, cisaillement ou flexion appliquées au substrat, et/ou des ondes acoustiques (ultrasons, ou autre).

Dans le cas où l'on a choisi de faire usage d'un traitement thermique au cours de l'étape c) de migration, il est avantageux, pour des raisons de simplicité de mise en œuvre, d'utiliser le même traitement thermique pour l'étape d). On pourra alors commodément réaliser les deux étapes c) et d) sans interruption.

Selon une variante, on appliquera d'abord, de façon connue, une couche d'épaisseur tel que de l'oxyde, du nitrure ou autre ; la présence de ce support permettra de rigidifier la couche transférée du substrat fragilisé, notamment pour des étapes de transport et/ou de finition ; la propagation de la fracture au niveau du pic principal permettra ainsi d'obtenir une couche auto-

portée comportant la couche mince issue du substrat source et la couche d'épaisseur.

Selon une autre variante, un collage entre le substrat source implanté et un substrat cible pourra être effectué. Le substrat cible peut être, par exemple, en silicium, en plastique, ou en verre, et il peut être souple ou rigide. Cette solidarisation pourra par exemple être effectuée par collage direct (adhésion moléculaire), ou encore par l'utilisation de colles ou autres substances adhésives ; la fracture macroscopique le long de la zone fragilisée donnera alors lieu à la séparation de la structure collée constituée des deux substrats source et cible en deux parties : la première partie constituée de la couche mince superficielle issue du substrat source, reportée sur le substrat cible, la deuxième partie constituée du substrat source pelé d'une couche mince superficielle.

Après séparation et report de la couche mince superficielle, le reste du substrat fragilisé peut être recyclé aussi bien en tant que substrat source qu'en tant, le cas échéant, que substrat cible.

L'avantage du procédé selon l'invention par rapport à la technique décrite dans le document WO 99/39378 est que, du fait des propriétés différentes des deux espèces implantées au niveau des pics principal et secondaire, la dose implantée au niveau du pic principal peut être énormément diminuée par rapport à la dose habituelle nécessaire dans le cas d'une implantation unique (par exemple, dans le cas d'une implantation unique d'ions hydrogène dans le silicium, cette dose habituelle est comprise entre  $5 \cdot 10^{16}$  et  $10^{17} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ ). Cette diminution de la dose d'espèce principale peut, selon les mesures effectuées par les présents inventeurs, atteindre 80%. Parallèlement, la concentration des espèces 2 implantées au niveau du pic secondaire 3 peut nettement dépasser la concentration des espèces 4 implantées au niveau du pic principal 5, comme le montre la **figure 4**. Le pic secondaire 3 sert ainsi de réservoir d'espèces secondaires 2 destinées à migrer vers le pic principal 5.

La présente invention est notamment adaptée aux applications exigeant un faible budget thermique. Par exemple, lorsque l'on veut reporter par collage une couche mince d'un matériau A sur un substrat de matériau B,

et que les propriétés mécaniques (telles que par exemple le coefficient de dilatation thermique) de ces deux matériaux sont différentes, les traitements thermiques appliqués ne peuvent excéder un certain budget thermique au-delà duquel la structure collée constituée des deux substrats de matériau A et B  
5 peut subir des dommages (tels qu'une cassure et/ou un décollement).

Pour de telles applications, on peut mettre en œuvre le procédé selon l'invention en choisissant les doses implantées des deux espèces de manière, à la fois, à déclencher une fracture à basse température à une profondeur prédéterminée, et à imposer une épaisseur prédéterminée de la  
10 zone perturbée. La dose d'espèces secondaires 2 sera alors augmentée par rapport à la dose secondaire selon l'invention, afin de favoriser la cinétique de fracture ; de plus, la dose des espèces 4 implantées au niveau du pic principal pourra être comprise entre la dose selon l'invention et la dose habituelle nécessaire pour localiser la fracture. Grâce à ces dispositions, on pourra  
15 obtenir, en un temps raisonnable, une fracture à basse température, tout en conservant les avantages provenant du fait que la zone perturbée après fracture est de faible épaisseur.

On va donner ci-dessous, pour terminer, trois exemples numériques de mise en œuvre de l'invention.

20 Selon un premier exemple, un substrat de silicium (Si) comportant une couche de silice ( $\text{SiO}_2$ ) thermique en surface (épaisse par exemple de 50 nm) est implanté avec des atomes de néon à raison de  $2 \cdot 10^{16}$  Ne/cm<sup>2</sup> à une énergie de 210 keV, puis implanté avec de l'hydrogène à raison de  $7 \cdot 10^{15}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> à une énergie de 20 keV. Ce substrat source est ensuite solidarisé sur  
25 un substrat cible de Si par collage direct. Un traitement thermique à 500°C induit alors la croissance de micro-cavités et/ou de platelets localisés au niveau du pic d'hydrogène : les atomes de néon migrent jusqu'au pic d'hydrogène et participent à la croissance défauts cristallins qui mèneront à la fracture finale. Grâce à l'invention, la largeur de la zone perturbée n'est que de 70 nm environ,  
30 alors que dans le cas d'une implantation unique selon l'art antérieur (de l'ordre de  $5 \cdot 10^{16}$  H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>), la largeur de la zone perturbée est de 150 nm environ.



Selon un deuxième exemple, un substrat de germanium (Ge) sur lequel on a déposé une couche de  $\text{SiO}_2$  (épaisse, par exemple, de 100 nm) est implanté avec des atomes d'hélium à raison de  $4 \cdot 10^{16} \text{ He/cm}^2$  à une énergie de 180 keV, puis implanté avec de l'hydrogène à raison de  $2 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  à une  
5 énergie de 60 keV. Ce substrat source peut ensuite être solidarisé sur un substrat cible de Si par collage direct. Un traitement thermique à  $300^\circ\text{C}$  induit ensuite la croissance des micro-cavités et/ou platelets localisés au niveau du pic d'hydrogène, les atomes d'hélium diffusant jusqu'à cette zone de défauts cristallins et participant à la mise sous pression et au développement de  
10 ceux-ci. La fracture finale au niveau du profil d'hydrogène mène au report de la couche de Ge sur le substrat de Si. Grâce à l'invention, la largeur de la zone perturbée n'est que de 300 nm environ, alors que dans le cas d'une implantation unique selon l'art antérieur, la largeur de la zone perturbée est de 400 nm environ.

15 Selon un troisième exemple, un substrat de Si comportant une couche de  $\text{SiO}_2$  thermique en surface (épaisse, par exemple, de 200 nm) est implanté avec des atomes d'hélium à raison de  $4 \cdot 10^{16} \text{ He/cm}^2$  à une énergie de 180 keV, puis implanté avec de l'hydrogène à raison de  $2 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  à une énergie de 75 keV. Ce substrat source peut ensuite être solidarisé, par collage  
20 direct, sur un substrat cible de silice fondue. La différence qui existe entre les coefficients de dilatation thermique de ces deux matériaux impose de réaliser un traitement thermique de fracture à basse température, habituellement de l'ordre de  $300^\circ\text{C}$ . Avec les doses d'implantation unique d'hydrogène utilisées classiquement (de l'ordre de  $9 \cdot 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ ), il faudrait plusieurs jours pour  
25 parvenir à déclencher, à cette température, la fracture du substrat de Si le long de la zone fragile. En revanche, dans les conditions de co-implantation mentionnées ci-dessus, le traitement thermique induit la croissance des cavités localisées au niveau du pic d'hydrogène, les atomes d'hélium diffusant jusqu'à la zone de défauts cristallins et participant à la mise sous pression et au  
30 développement de ceux-ci, de sorte que la fracture finale au niveau du profil d'hydrogène peut être réalisée en une heure environ seulement. On obtient ainsi efficacement le report de la couche de Si sur le substrat de silice fondue.

De plus, grâce à l'invention, la largeur de la zone perturbée n'est que de 110 nm environ, alors que dans le cas de l'implantation unique selon l'art antérieur, la largeur de la zone perturbée est de 230 nm environ.

### REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une couche mince, dans lequel on crée  
5 une zone fragile enterrée par implantation d'une espèce chimique dans un  
substrat (1), de manière à pouvoir ensuite déclencher une fracture dudit  
substrat (1) le long de cette zone fragile afin d'en détacher ladite couche mince  
(6), ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- a) une implantation « principale » dans le substrat (1) à une profondeur  
10 « principale » (5) d'une espèce chimique « principale » (4), et
- b) au moins une implantation « secondaire » dans le substrat (1) à une  
profondeur « secondaire » (3) différente de ladite profondeur principale (5), et à  
une concentration supérieure à la concentration de l'espèce principale (4), d'au  
moins une espèce chimique « secondaire » (2) d'efficacité moindre que  
15 l'espèce principale (4) à fragiliser le substrat (1),  
où lesdites étapes a) et b) peuvent être mises en œuvre dans un ordre  
quelconque, et en ce qu'il comprend en outre les étapes suivantes :
- c) la migration d'au moins une partie de ladite espèce secondaire (2)  
jusqu'au voisinage de la profondeur principale (5), et  
20 d) le déclenchement de ladite fracture, le long de la profondeur  
principale (5).
2. Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce  
que ladite profondeur secondaire (3) est supérieure à ladite profondeur  
principale (5).
- 25 3. Procédé de fabrication selon la revendication 1, caractérisé en ce  
que ladite profondeur secondaire (3) est inférieure à ladite profondeur  
principale (5).
4. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications  
1 à 3, caractérisé en ce que ladite étape c) est favorisée par un traitement  
30 thermique approprié.

5. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ladite étape d) est réalisée à l'aide d'un traitement thermique approprié.

6. Procédé de fabrication selon la revendication 4 et la revendication 5, caractérisé en ce que les étapes c) et d) sont réalisées au cours d'un même traitement thermique.

7. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que ledit traitement thermique est effectué avec un budget thermique inférieur à celui qui serait nécessaire pour déclencher ladite fracture en l'absence des étapes b) et c).

8. Procédé de fabrication selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que l'on respecte un budget thermique prédéterminé, au besoin en réalisant une implantation d'espèces secondaires (2) supérieure à celle qui serait nécessaire pour pouvoir déclencher ladite fracture avec un budget thermique supérieur audit budget thermique prédéterminé.

9. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé en ce que ledit traitement thermique comprend un chauffage au four et/ou un chauffage local et/ou un chauffage au laser.

10. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite étape d) comporte l'application de contraintes mécaniques.

11. Procédé de fabrication selon la revendication 10, caractérisé en ce que lesdites contraintes mécaniques comprennent l'utilisation d'un jet de fluide et/ou l'insertion d'une lame au niveau de la zone implantée, et/ou des contraintes en traction, cisaillement ou flexion appliquées au substrat (1), et/ou des ondes acoustiques.

12. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que, avant ou au cours de l'étape d), on applique sur le substrat (1) un épaisseur qui servira de support à ladite couche mince (6) après sa séparation du substrat (1).

13. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que, avant ou au cours de l'étape d),

on applique sur le substrat (1) un support « poignée », le report de la couche mince (6) étant ensuite effectué sur un support final.

14. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'espèce chimique principale  
5 (4) est constituée d'ions ou d'atomes d'hydrogène.

15. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la ou les espèces chimiques secondaires (2) sont constituées d'ions ou d'atomes d'au moins un gaz rare.

16. Couche mince (6), caractérisée en ce qu'elle a été fabriquée au  
10 moyen d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

17. Couche mince (6) selon la revendication 16, caractérisée en ce qu'elle a été reportée sur un support souple ou rigide.

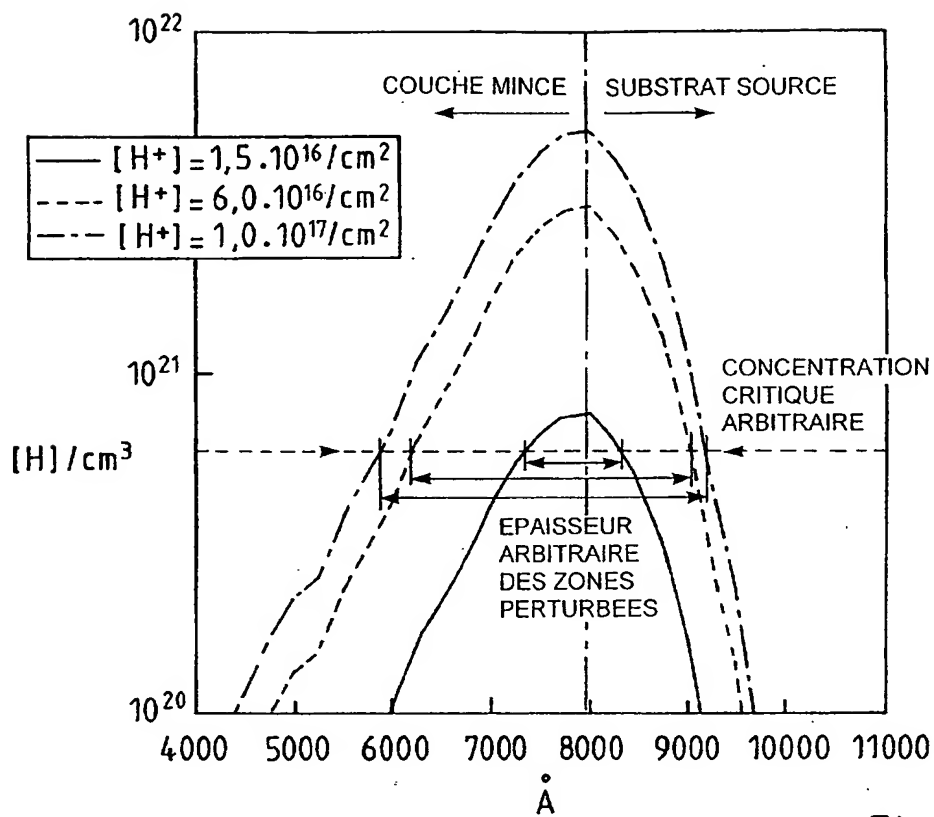


Fig. 1

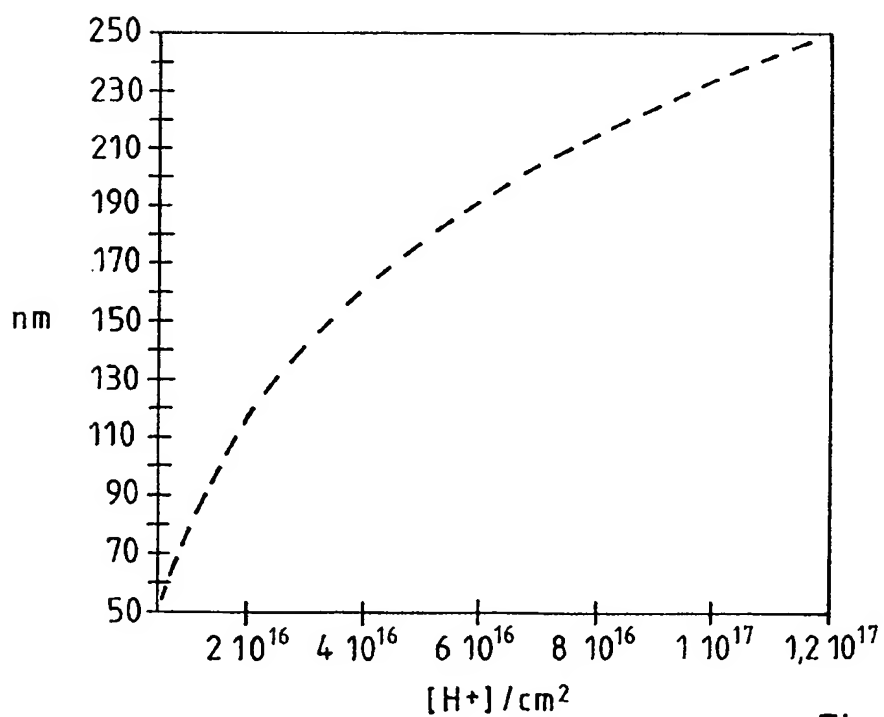


Fig. 2

2/3

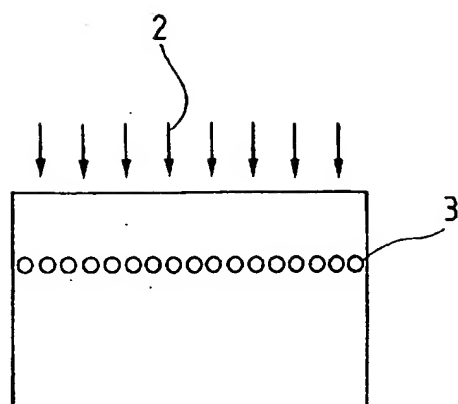


Fig. 3a

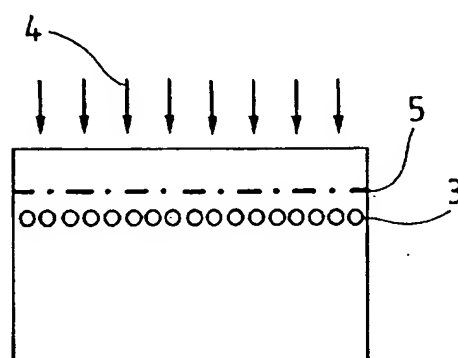


Fig. 3b

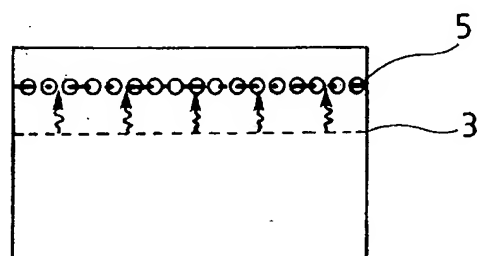


Fig. 3c

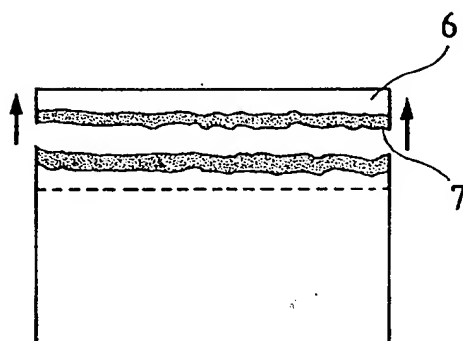


Fig. 3d

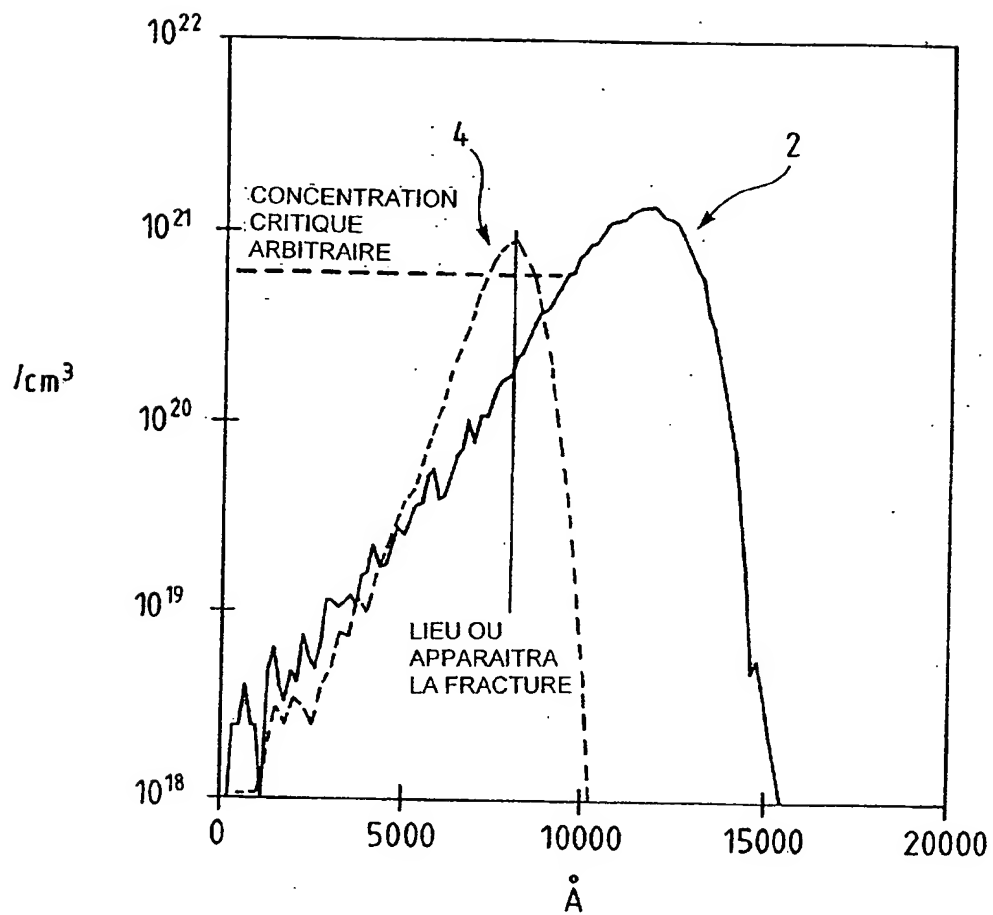


Fig. 4





# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 626966  
FR 0213934

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS  |  | Revendication(s)<br>concernée(s) | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI      |
|--|--|----------------------------------|--|
| Catégorie  | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes   |                                  |  |
| X  | FR 2 774 510 A (S O I TEC SILICON ON<br>INSULATOR) 6 août 1999 (1999-08-06)<br>* abrégé; revendications; figures *<br>* page 5, ligne 22 - page 11, ligne 32 *   | 1-9, 12,<br>14-17                | H01L21/265<br>H01L21/322                             |
| Y  | ---  | 10, 11, 13                       |  |
| X  | US 6 150 239 A (TONG QIN-YI ET AL)<br>21 novembre 2000 (2000-11-21)<br>* abrégé *<br>* colonne 7, ligne 46 - colonne 8, ligne<br>28 *<br>* colonne 10, ligne 8 - ligne 38 *<br>* colonne 13, ligne 5 - ligne 62 *  | 1-9, 12,<br>14-17                |  |
| X  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 1999, no. 08,<br>30 juin 1999 (1999-06-30)<br>-& JP 11 087668 A (MITSUBISHI MATERIALS<br>SHILICON CORP), 30 mars 1999 (1999-03-30)<br>* abrégé *   | 1-9, 12,<br>14-17                |  |
| X, D   | AGARWAL A ET AL: "EFFICIENT PRODUCTION OF<br>SILICON-ON-INSULATOR FILMS BY CO-<br>IMPLANTATION OF HE+ WITH H+"<br>APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN<br>INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US,<br>vol. 72, no. 9, 2 mars 1998 (1998-03-02),<br>pages 1086-1088, XP000742819<br>ISSN: 0003-6951<br>* abrégé *<br>* page 1086, colonne de droite, alinéa 2 * | 1-9, 12,<br>14-17                | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (Int.CL.7)<br>H01L |
| Y  | WO 00 63965 A (KANG SIEN G ;MALIK IGOR J<br>(US); SILICON GENESIS CORP (US))<br>26 octobre 2000 (2000-10-26)<br>* abrégé; figures 6, 7 *<br>* page 14, ligne 26 - page 15, ligne 21 *  | 10, 11                           |  |
| -/--   |  |                                  |  |
| Date d'achèvement de la recherche  |  | Examineur                        |  |
| 29 juillet 2003  |  | Wirner, C                        |  |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS  |  |                                  |  |
| <p>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br/>autre document de la même catégorie<br/>A : arrière-plan technologique<br/>O : divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure<br/>à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date<br/>de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br/>D : cité dans la demande<br/>L : cité pour d'autres raisons</p> <p>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> |  |                                  |  |



# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

**N° d'enregistrement  
national**

FA 626966  
FR 0213934

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS   |  | Revendication(s)<br>concernée(s)  | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI |
|---|--|---|---|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes                         |   |   |
| Y   | EP 0 786 801 A (COMMISSARIAT ENERGIE<br>ATOMIQUE) 30 juillet 1997 (1997-07-30)<br>* abrégé; figures 6-10 * | 13  |   |
| A   | EP 0 801 419 A (COMMISSARIAT ENERGIE<br>ATOMIQUE) 15 octobre 1997 (1997-10-15)<br>* abrégé; figures *      | 1-17  |   |
| A   | FR 2 773 261 A (COMMISSARIAT ENERGIE<br>ATOMIQUE) 2 juillet 1999 (1999-07-02)<br>* abrégé; figures *       | 1-17  |   |
|   |  |   | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (Int.CL.7)    |
|   |  |   |   |
| Date d'achèvement de la recherche   |  | Examineur   |   |
| 29 juillet 2003   |  | Wirner, C   |   |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS   |  |   |   |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |  | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |   |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0213934 FA 626966**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 29-07-2003  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication |    | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|---|------------------------|----|---|------------------------|
| FR 2774510                                      | A | 06-08-1999             | FR | 2774510 A1                              | 06-08-1999             |
|   |   |                        | EP | 1058946 A1                              | 13-12-2000             |
|   |   |                        | WO | 9939378 A1                              | 05-08-1999             |
|   |   |                        | JP | 2002502122 T                            | 22-01-2002             |
|   |   |                        | US | 6429104 B1                              | 06-08-2002             |
| US 6150239                                      | A | 21-11-2000             | US | 5877070 A                               | 02-03-1999             |
|   |   |                        | WO | 0019499 A1                              | 06-04-2000             |
|   |   |                        | EP | 1118108 A1                              | 25-07-2001             |
| JP 11087668                                     | A | 30-03-1999             | JP | 3412470 B2                              | 03-06-2003             |
| WO 0063965                                      | A | 26-10-2000             | US | 6171965 B1                              | 09-01-2001             |
|   |   |                        | US | 6204151 B1                              | 20-03-2001             |
|   |   |                        | US | 6391219 B1                              | 21-05-2002             |
|   |   |                        | AU | 4481100 A                               | 02-11-2000             |
|   |   |                        | WO | 0063965 A1                              | 26-10-2000             |
|   |   |                        | US | 2003008477 A1                           | 09-01-2003             |
|   |   |                        | US | 2001016402 A1                           | 23-08-2001             |
| EP 0786801                                      | A | 30-07-1997             | FR | 2744285 A1                              | 01-08-1997             |
|   |   |                        | DE | 69722832 D1                             | 24-07-2003             |
|   |   |                        | EP | 0786801 A1                              | 30-07-1997             |
|   |   |                        | JP | 9213594 A                               | 15-08-1997             |
|   |   |                        | US | 5993677 A                               | 30-11-1999             |
| EP 0801419                                      | A | 15-10-1997             | FR | 2747506 A1                              | 17-10-1997             |
|   |   |                        | EP | 0801419 A1                              | 15-10-1997             |
|   |   |                        | JP | 10041242 A                              | 13-02-1998             |
|   |   |                        | SG | 52946 A1                                | 28-09-1998             |
|   |   |                        | US | 6103597 A                               | 15-08-2000             |
| FR 2773261                                      | A | 02-07-1999             | FR | 2773261 A1                              | 02-07-1999             |
|   |   |                        | EP | 0963598 A1                              | 15-12-1999             |
|   |   |                        | WO | 9935674 A1                              | 15-07-1999             |
|   |   |                        | JP | 2001507525 T                            | 05-06-2001             |
|   |   |                        | TW | 412598 B                                | 21-11-2000             |

EPO FORM P0465